

# 生分解性繊維による有害化学物質の吸着

西村美郎<sup>\*1</sup>、柴山幹生<sup>\*2</sup>

## Adsorption of Toxic Chemicals by Biodegradable Fibers

Yoshiro NISHIMURA and Mikio SHIBAYAMA

Mikawa Textile Research Center, AITEC<sup>\*1\*2</sup>

5種類の生分解性樹脂（ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、芳香族・脂肪族ポリエステル、ポリ3ヒドロキシブチレートバリレート共重合体）を繊維状に加工し、有害化学物質の吸着試験を行った。有害化学物質としてトリクロロエチレン、ジベンゾフラン、ビスフェノールAを用いた。ポリ乳酸を除く全ての生分解性繊維は、3種類の有害化学物質をよく吸着した。特に、ポリカプロラクトン繊維は、有害化学物質を最もよく吸着した。また、生分解性繊維への化学物質の吸着性は、融点やガラス転移温度などの熱特性に影響を受けることがわかった。

### 1. はじめに

最近クローズアップされている環境問題の一つに、化学物質などによる河川、湖沼、地下水等の汚染や人体への健康障害がある。その代表例が、トリクロロエチレン、ダイオキシン、ビスフェノールAなどの有機性汚染物質であり、その速やかな分解・除去が緊急の課題となっている。トリクロロエチレンなどの有機塩素系化合物を除去する方法として、エアースパーリングなどの手法を用いて除去する方法<sup>1)</sup>、光分解による方法<sup>2)</sup>、微生物を用いるバイオメデレーション法<sup>3)</sup>など各種の方法が検討されている。

一方、繊維素材は、表面積が広いためフィルターとして環境汚染物質の浄化素材に広く利用されている。しかし、その素材のほとんどは石油を原料としており、自然環境下では分解しないため、使用後の二次的な環境汚染が懸念されている。しかし最近になって、土中などの微生物の働きにより炭酸ガスと水に分解される生分解性プラスチック<sup>4)</sup>が、徐々に社会に浸透してきた。このプラスチックを用いた各種の生分解性繊維の製造について報告<sup>5)6)</sup>されており、一部の企業で市販され始めている。

最近、生分解性プラスチックが、難分解性有機物の吸着および分解に用いる材料として有効であることが報告されている<sup>7)</sup>。本研究では、生分解性繊維が環境浄化用材料として使用できるかどうかについて検討した。ここでは、5種類の生分解性樹脂（ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、芳香族・脂肪族ポリエステル、ポリ3ヒドロキシブチレートバリレート共重合体）を溶融紡糸して生分解性繊維を製造し、吸着用

基材とした。有害物質としてトリクロロエチレン、ジベンゾフラン、ビスフェノールAの3種類の化合物を使用した。これらの材料を用いて、地下水・排水中の有害化学物質を効率的に吸着・分解する環境浄化用繊維を開発することを目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 材料

生分解性樹脂として、ポリ乳酸（三井化学㈱製レイシア H100J 以下 PLA と略す）、ポリブチレンサクシネート（昭和高分子㈱製ピオノーレ 1001 以下 PBS と略す）、ポリカプロラクトン（ダイセル化学工業㈱製セルグリーン 以下 PCL と略す）、脂肪族・芳香族ポリエステル（BASF 社製エコフレックス 以下 EF と略す）、ヒドロキシブチレートバリレート共重合体（モンサント社製バイオボール 以下 PHBV と略す）の5種類を使用した。すべての生分解性樹脂は、成形前に所定の温度で24時間以上、真空乾燥した。

また、比較用の樹脂として高密度ポリエチレン（以下 HDPE と略す）、低密度ポリエチレン（以下 LDPE と略す）を使用した。

#### 2.2 有害化学物質

有害化学物質としてトリクロロエチレン、ジベンゾフラン、ビスフェノールAの3種類を用いた。それぞれの化学構造式を図1に示す。

#### 2.3 溶融紡糸

生分解性繊維は、溶融紡糸装置 TN35（シリンダー径 35 mm 中部化学機械製作所㈱製）を使用して紡糸した。

\*1 三河繊維技術センター 加工技術室 \*2 三河繊維技術センター 開発技術部

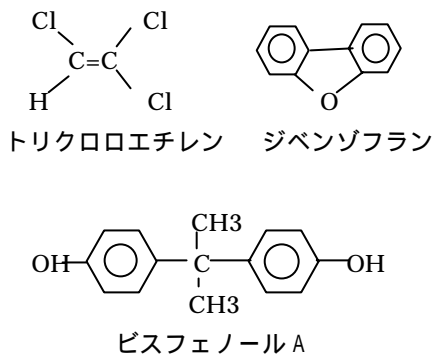


図1．有害化学物質の化学構造式

所定の温度で予備乾燥させた生分解性樹脂は、180～200 の温度で溶融し、4 ホール、直径 1.8 mm のノズルから 30 の水中に押し出し冷却固化し、直径約 1 mm の繊維を得た。

生分解性フィルムは、図2 に示されるテープヤーン製造装置（シリンダー径 30 mm 中部化学機械製作所製）を用い製造した。生分解性樹脂は、180～200 の温度で溶融し、幅 100 mm、厚さ 1 mm の T ダイスから押し出し、30 の冷却ローラで固化させ、厚さ約 1 mm フィルム状の試料を得た。



図2 テープヤーン製造装置

## 2.4 繊維の特性

繊維の融点は、DSC 装置（理学電機製 TAS100）を用いて昇温速度 10 /分で測定し、吸熱ピークより求めた。

繊維の結晶化度は、X 線回折装置（島津製作所製 XD-D1）を用いて測定した。光源は、Cu K 線（ $\lambda = 0.1542$ ）、管電圧 40 kV、管電流 30 mA、繊維を平板状に引きそろえて試験した。結晶化度は、次式により計算した。

$$X_c (\%) = 100 \times I_{\text{cryst}} / (I_{\text{cryst}} + I_{\text{amorphous}}) \dots (1)$$

ここで、 $I_{\text{cryst}}$  は結晶ピークの面積、 $I_{\text{cryst}} + I_{\text{amorphous}}$  は全面積（結晶と非晶）である。

## 2.5 吸着試験

ジベンゾフランとビスフェノール A の 5 ml の飽和水溶液（10 mM Na - リン酸緩衝液 pH7）に 5 種類の生分解性繊維をひたし、36 時間振とう（25～28 ）した。その後、総量 5 ml の酢酸エチルで上清から DF 及び BPA を抽出し、上清に残っていた濃度を液体クロマトグラフ（HPLC）で分析した。HPLC は、島津製作所製液体クロマトグラフ LC10A を用いた。ジベンゾフラン飽和水溶液は 1.4 ppm、ビスフェノール A 飽和水溶液は 160 ppm であった。

トリクロロエチレンの 5 ml の飽和水溶液（10 mM Na - リン酸緩衝液 pH7）に各生分解性繊維をひたし、36 時間振とう（25～28 ）した。実験開始直後と 36 時間後に気相に存在する TCE の濃度をガスクロマトグラフ（ジエルサイエンス製 GC-353BFSL）によって計測した。トリクロロエチレン飽和水溶液は 22 ppm であった。

## 3．実験結果及び考察

### 3.1 試料の特性

各生分解性樹脂は 180～200 の紡糸温度でほぼ良好に紡糸できたが、PHBV は、熱分解しやすく、厳密な温度管理及び水分管理が必要である。繊維試料の融点と結晶化度を表1 に示す。最も融点が高い繊維は PCL であり、最も融点が高い繊維は PLA であった。

表1 生分解性繊維の熱的性質と結晶化度

繊維	融点 ( )	結晶化度 ( % )	ガラス転移温度* ( )
PHBV	158.2	52.6	4
PBS	113.4	44.5	-32
PCL	58.8	58.8	-60
PLA	162.5	20.9	60
CPLA	166.3	60.0	60
EF	115.4	21.3	-30
LDPE	119.9	45.8	-120
HDPE	129.2	61.7	-

\*文献値（プラスチックデータハンドブックなど）

X 線回折試験より PHBV、PBS、PCL、LDPE、HDPE は、結晶性を示した。紡糸後の PLA は結晶性を示さなかった。そのため 110 で 30 分間熱処理を行い、結晶化させた PLA 試料（以下 CPLA と略す）を作成した。PLA と比較すると CPLA は結晶化度が大きくなっており、結晶性であることが確認できた。

### 3.2 吸着試験

#### 3.2.1 トリクロロエチレンの吸着速度

トリクロロエチレン水溶液に生分解性繊維を浸漬し、残液のトリクロロエチレン濃度の時間変化を図3に示す。PLA以外の繊維について、時間の経過とともに、トリクロロエチレン濃度は低下し、繊維に吸着されていることを示した。吸着量は、10時間ではほぼ飽和に達した。PCLとEFは、吸着速度が速く、飽和吸着量も多いことがわかった。一方、PLAは、トリクロロエチレン濃度の変化が見られず、繊維にほとんど吸着していないことが明らかとなった。また、生分解性繊維以外のHDPE、LDPEにも同様に吸着することがわかった。

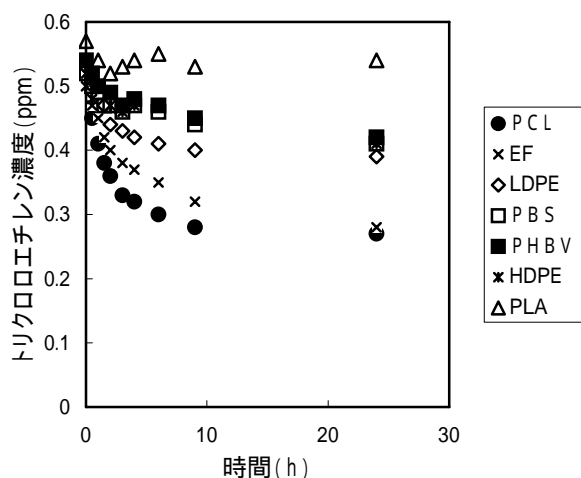


図3 トリクロロエチレンの濃度変化

### 3.2.2 飽和吸着量

表2に、各種繊維について、単位面積あたりのジベンゾフラン、ビスフェノールA、トリクロロエチレンの飽和吸着量を示す。3種類の化学物質ともPCLとEFがより多く吸着することが分かった。それ以外の繊維もわずかながらジベンゾフラン、ビスフェノールA、トリクロロエチレンを吸着することが分かったが、PLAの吸着量は非常に小さかった。PLAに関しては、特に結晶性の違いはなかった。ビスフェノールAに比べてのジベンゾフラン吸着量は、一桁以上小さいが、両者の溶解度が2桁ほど違うためであると考えられる。PCLのビスフェノールAの吸着量は非常に大きく、1gあたり141mgのビスフェノールAを吸着する。この値は、市販の活性炭以上の吸着力を有している。たとえば活性炭1gに対してメチレンブルーは95.5mg吸着する。このことは、繊維内部にビスフェノールAが入り込んでいると考えられる。

繊維の熱特性・結晶性と吸着性の関係を検討すると、生分解性素材への有害化学物質の吸着性は、主に熱特性に依存することが示唆された。ガラス転移温度が室温以

下(-60)のPCLはよく吸着した。一方、ガラス転移温度が室温以上(60)のPLAはほとんど吸着しなかった。これは、PLA繊維表面が硬いガラス状態でありビスフェノールAなどの化学物質が内部に入り込めないためであると考えられる。吸着量は、融点やガラス転移温度の低い素材ほど大きくなった。一方、生分解性繊維以外のHDPE、LDPEについては、ガラス転移温度が低いにもかかわらず、吸着性は悪く、特にビスフェノールAの飽和吸着量が少なかった。

以上のことから、生分解性繊維(特にPCL)は、有害化学物質をよく吸着するという特性を持つことが示された。

表2 有害化学物質の繊維への飽和吸着量

Unit (mg/100mm<sup>2</sup>)

	ジベンゾフラン	ビスフェノールA	トリクロロエチレン
PCL	0.034	0.99	0.015
EF	0.034	0.44	0.015
PBS	0.029	0.33	0.0098
PHBV	0.021	0.13	0.01
PLA	0.000074	0.0047	0.00071
CPLA	0.000066	0.0023	0.000054
HDPE	0.02	0.0057	0.0066
LDPE	0.024	0.00057	0.0071

## 4. 結び

トリクロロエチレン、ジベンゾフラン、ビスフェノールA 3種類の有害化学物質について、生分解性繊維への吸着特性を測定した結果、ポリ乳酸以外の生分解性繊維について良い吸着性を示した。そのなかで、ポリカプロラクトン繊維は、3種類の有害化学物質についてもっともよい吸着性を示した。

トリクロロエチレンの吸着速度について、ポリカプロラクトン繊維と脂肪族・芳香族ポリエステル繊維は、吸着速度が速く、飽和吸着量も多いことがわかった。

環境浄化用素材として使用するためには、吸着した有害化学物質を安全に分解・除去する必要がある。今後、有害化学物質を吸着させた生分解性繊維をコンポスト等により微生物分解しながら、吸着物も同時に分解する手法を検討する予定である。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、吸着実験にご協力いただいた豊橋技術科学大学エコロジー工学系 平石明教授と松澤有希子助手に厚くお礼申し上げます。

## 文献

- 1 ) 土壤・地下水汚染に係わる調査・対策指針運用基準,  
P1 ( 1999 ) , 環境庁水質保全局
- 2 ) 多久和夫ほか : 用水と廃水, **42**(9) , 228(2000)
- 3 ) 瀧口洋ほか : 用水と廃水, **43**(9) , 787(2001)
- 4 ) 土肥義治 : 生分解性高分子材料 , P1(1990) , 工業調査会
- 5 ) 西村ほか : 工業材料 , **49**(10) , 62(2001)
- 6 ) 西村ほか : 月刊エコインダストリー , **5**(6) , 12(2000)
- 7 ) 特開 2004-8967